

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-297779

(43)Date of publication of application : 26.10.2001

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 4/90

H01M 8/10

(21)Application number : 2000-111733

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 13.04.2000

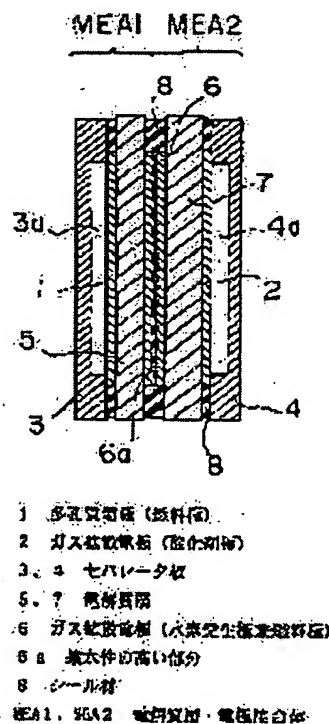
(72)Inventor : GYOTEN HISAAKI  
KUSAKABE HIROKI  
YASUMOTO EIICHI  
SAKAI OSAMU

## (54) FUEL CELL SYSTEM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the cell characteristics and durability of a direct methanol fuel cell and to improve CO resistance of the fuel cell using reformed gas as its fuel.

SOLUTION: The fuel cell system comprises the first electrolyte layer.electrode joined body; composed of an ion conductive electrolyte layer, a fuel electrodes holding the electrolyte layer in, and a hydrogen generating electrode, the second electrolyte layer.electrode joined body; composed of the ion conductive electrolyte layer, the fuel electrodes holding the electrolyte layer in between, and an oxidizer layer, a fuel supply means; supplying liquid or gaseous fuel to the fuel electrodes of the first electrolyte layer, impressing positive potential to the first electrolyte layer against the hydrogen generating electrode; and a means of supplying hydrogen generated at the hydrogen generating layer to the fuel electrodes of the second electrolyte layer.electrode joined body.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-297779

(P2001-297779A)

(43) 公開日 平成13年10月26日 (2001.10.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	E 5 H 0 1 8
4/90		4/90	M 5 H 0 2 6
8/10		8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-111733(P2000-111733)

(22) 出願日 平成12年4月13日 (2000.4.13)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 行天 久朗

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 日下部 弘樹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

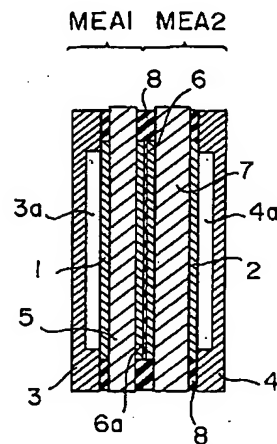
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池システム

(57) 【要約】

【課題】 直接メタノール型燃料電池の電池性能と耐久性を改善する。水素を含む改質ガスを燃料とする燃料電池においても耐CO被毒性を改善する。

【解決手段】 イオン導電性の電解質層および前記電解質層を挟む燃料極と水素発生極からなる第1の電解質層・電極接合体、イオン導電性の電解質層および前記電解質層を挟む燃料極と酸化剤電極からなる第2の電解質層・電極接合体、第1の電解質層・電極接合体の燃料極に液体または気体の燃料を供給する燃料供給手段、第1の電解質層・電極接合体の燃料極に水素発生極に対して正の電位を印加する手段、並びに前記水素発生極で発生する水素を第2の電解質層・電極接合体の燃料極に供給する手段を具備する燃料電池システム。



- 1 多孔質電極 (燃料極)
- 2 ガス拡散電極 (酸化剤極)
- 3, 4 セパレータ板
- 5, 7 電解質層
- 6 ガス拡散電極 (水素発生極兼燃料極)
- 6a 親水性の高い部分
- 8 シール材
- MEA1, MEA2 電解質層・電極接合体

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン導電性の電解質層および前記電解質層を挟む燃料極と水素発生極からなる第1の電解質層・電極接合体、イオン導電性の電解質層および前記電解質層を挟む燃料極と酸化剤電極からなる第2の電解質層・電極接合体、第1の電解質層・電極接合体の燃料極に液体または気体の燃料を供給する燃料供給手段、第1の電解質層・電極接合体の燃料極に水素発生極に対して正の電位を印加する手段、並びに前記水素発生極で発生する水素を第2の電解質層・電極接合体の燃料極に供給する手段を具備することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項2】 第1の電解質層・電極接合体の水素発生極と第2の電解質層・電極接合体の燃料極とが電気的に接続されている請求項1記載の燃料電池システム。

【請求項3】 第1の電解質層・電極接合体の水素発生極と第2の電解質層・電極接合体の燃料極とが一体化されているか、または撥水性を有する導電層を介して一体に接合されている請求項2記載の燃料電池システム。

【請求項4】 第1の電解質層・電極接合体の燃料極に水素発生極に対して正の電位を印加する手段が第2の電解質層・電極接合体である請求項1～3のいずれかに記載の燃料電池システム。

【請求項5】 イオン導電性の電解質層が高分子電解質膜であり、前記燃料がアルコールと水を含む混合液または水素と炭酸ガスを含む混合気体である請求項1～4のいずれかに記載の燃料電池システム。

【請求項6】 第1の電解質層・電極接合体の燃料極が、触媒としてRuを含む請求項1～5のいずれかに記載の燃料電池システム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、民生用コジェネレーションシステムや移動体用の発電機、携帯機器用のポータブル電源などとして有用な燃料電池、特に高分子を電解質とする高分子電解質型燃料電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、水素などの燃料と空気などの酸化剤ガスをガス拡散電極によって電気化学的に反応させ、電気と熱を同時に発生させるもので、用いる電解質の種類と運転温度によっていくつかの異なるタイプがある。高分子電解質型燃料電池では、側鎖末端基としてスルホン酸が導入されたフッ素樹脂ポリマー電解質を用いるのが主流となっている。この電解質層に、白金族金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする電極反応層を密着して形成される。電極反応層の外面には、通気性と導電性を兼ね備えた一対の電極基材が密着して形成され、電極反応層と合わせてガス拡散電極となる。ガス拡散電極の外側には、これらの電極および電解質の接合体を機械的に固定するとともに、隣接する接合体を互いに電氣的に直列に接続するための導電性のセパレータ板

が配される。セパレータ板の電極と接触する部分には、電極面に反応ガスを供給するとともに、生成ガスや余剰ガスを運び去るためのガス流路が形成されている。セパレータ板や電極の周囲には、ガスケットやシール剤などのシール部材が配置され、反応ガスが直接混合したり外部へ漏逸したりするのが防止される。

【0003】 一対のガス拡散電極の一方には、反応ガスとして水素を含むガスを供給するのが一般的であるが、アルコールやエーテルなどの有機液体を直接用いる場合もある。また、他方のガス拡散電極には、空気などの酸素を含んだ酸化剤ガスを供給する。反応ガスとして水素を含むガスを用いるシステムでは、メタンガス、プロパンガス、アルコールなどの有機燃料物質を、部分燃焼や水添加による改質反応によって水素が豊富に含まれるガスに変換する改質器を備えることが必要である。通常の発電装置は、これらの電解質層、電極反応層、およびセパレータ板などからできた単セルを複数積層し、それぞれのガス流路にはマニホールドを通じて外部から水素などの燃料ガスと空気が供給される構造の積層電池として構成される。電極反応層で発生した電流は、電極基材で集電され、セパレータ板を経て外部に取り出される。セパレータ板には、導電性があるが気密性と耐食性を兼ね備えるカーボン材料が用いられることが多いが、成形加工性、低コスト性に加え、セパレータ板の薄型化が可能であるという観点からステンレス鋼などの金属セパレータ板も用いられる。電気化学反応による発電時には熱が発生するので、冷却水や不凍液を電池内部に流し、電池温度を制御する構造となっている。昇温された冷却水は、電池外部の熱交換機によって冷却され、再び電池内部に還流していく構造となっているのが一般的である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 スルホン酸が導入されたフッ素樹脂ポリマーが電解質であるときには、反応ガスとしてアルコールなどの有機液体を用いると、これらの有機液体が燃料極と電解質層を浸透し、反対側の空気極に達する。その結果、空気極では燃料有機物が空気中の酸素と直接触媒燃焼し、電池性能の低下が起こる。また、燃料極上では電極反応の結果、CO被毒によるものと考えられる電池性能の低下が起こる。反応ガスとして改質器から生成する改質ガスを用いる場合には、CO<sub>2</sub>や微量含まれるCOによって、長時間の運転中に電極が被毒され、電池性能が低下する。また、燃料電池システムとしては改質器を別に設けなければならないため、システムの複雑化やコスト高の要因となっていた。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の燃料電池システムは、イオン導電性の電解質層および前記電解質層を挟む燃料極と水素発生極からなる第1の電解質層・電極接合体、イオン導電性の電解質層および前記電解質層を挟む燃料極と酸化剤電極からなる第2の電解質層・電極接

合体、第1の電解質層・電極接合体の燃料極に液体または気体の燃料を供給する燃料供給手段、第1の電解質層・電極接合体の燃料極に水素発生極に対して正の電位を印加する手段、並びに前記水素発生極で発生する水素を第2の電解質層・電極接合体の燃料極に供給する手段を具備することを特徴とする。ここで、第1の電解質層・電極接合体の水素発生極と第2の電解質層・電極接合体の燃料極とが電気的に接続されていることが好ましい。この場合、第1の電解質層・電極接合体の水素発生極と第2の電解質層・電極接合体の燃料極とが一体化されているか、または撥水性を有する導電層を介して一体に接合されていることがより好ましい。第1の電解質層・電極接合体の燃料極に水素発生極に対して正の電位を印加する手段として、第2の電解質層・電極接合体を用いるのが好ましい。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の燃料電池システムをその一実施の形態を示す図1により説明する。1は例えばルテニウムを触媒として含む多孔質電極であり、これとガス拡散電極6によりイオン導電性の電解質層5を挟んで第1の電解質層・電極接合体MEA1を形成している。ガス拡散電極6は、両面に触媒を含む電極反応層を有し、片面に触媒を含む電極反応層を有するガス拡散電極2とイオン導電性の電解質層7を挟んで第2の電解質層・電極接合体MEA2を形成している。これらの電解質層・電極接合体は、多孔質電極1に燃料を供給する流路3aを有する導電性セパレート板3と、ガス拡散電極2に酸化剤ガスを供給する流路4aを有する導電性セパレート板4とで挟み、図示しないボルト・ナットで締め付けることにより一体に結合される。電解質層の周囲には、燃料や酸化剤ガスの漏洩を防止するためのシール材8が配されている。

【0007】多孔質電極（燃料極）1にアルコールと水を含む液体燃料を供給し、反対側のガス拡散電極（酸化剤極）2に空気を供給し、多孔質電極1の端子とガス拡散電極2の端子との間に負荷をつなぐと、通常の燃料電池の機能を有するMEA2の正極であるガス拡散電極2から負荷を介して多孔質電極1に正の電位が印加されるような電気的つながりができる。その結果、アルコールは水と反応して炭酸ガスと水素イオンが生成し、生成した水素イオンは電解質層5を経由して、中央のガス拡散電極6で水素ガスとして発生する。ガス拡散電極6では、もう一つの電解質層7との界面で電極反応が起こり、再び水素イオンとなって電解質層7中を移動し、ガス拡散電極2に到達する。ガス拡散電極2では、空気中の酸素と反応して水が生成する。この間、電流は多孔質電極1から電解質層5、電極6および電解質層7を経てガス拡散電極2の方向に流れる。中央のガス拡散電極6では、電解質層5と電解質層7とが直接接しないように、撥水性の高い部分6aを設けて、ここにガス層が存在する

ようにするのが望ましい。このような中央のガス拡散電極6の存在によって、液体燃料に含まれるアルコールなどの有機燃料が空気側のガス拡散電極2へ浸透するのが抑制される。

【0008】多孔質電極1では、電極反応の副反応として生成するCOのために被毒を受け、電極性能が低下するが、さらに被毒が進行し、電解質層5に対する多孔質電極1の電位が高くなると、触媒表面に吸着したCOが共存する水と反応し、CO<sub>2</sub>として除去されるので、電極性能が復活する。すなわち、燃料極としての多孔質電極1の耐CO被毒性が高く維持される。

【0009】本発明の燃料電池システムの理想的な形の1つとして、図1には、第1の電解質層・電極接合体MEA1の水素発生極と第2の電解質層・電極接合体MEA2の燃料極とを電極6が兼ねている5層構造のシステムを示した。しかし、原理上、電解質層とそれを挟む一対の電解質層・電極層が2組あり、1組、すなわち上記のMEA2は通常の燃料電池の電解質・電極部の機能を有し、もう1組のMEA1は燃料を交換し、水素を生成しあるいは水素の濃度を高めるような機能を有する燃料電池システムとすることも可能である。この場合は、第1の電解質層・電極接合体MEA1の水素発生極で発生する水素が第2の電解質層・電極接合体MEA2の燃料極に供給され、かつ両電極が電気的に接続されるように組み合わせられる。このようにして2つの電解質層・電極接合体を空間的に分離した構成にすることにより、耐CO被毒性が改善されると同時に、燃料の空気極側への浸透が抑制されるので、液体燃料を用いたダイレクトメタノールタイプの燃料電池においてその利用価値が高い。

#### 【0010】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。表面に白金触媒を担持したカーボン粉末を高分子電解質のアルコール溶液中に分散させ、スラリー化した。一方、ガス拡散電極となる厚さ200ミクロンのカーボンペーパーをポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の水性ディスバージョンに浸し、乾燥、熱処理をして撥水性の多孔質電極基材を得た。この多孔質電極基材の片面に、前記の白金触媒を担持したカーボン粉末を含む高分子電解質スラリーを塗布、乾燥することによって、片面に電極反応層を有するガス拡散電極3を得た。また、白金触媒を担持したカーボン粉末に代えてルテニウムと白金とを等モル量固溶させた触媒を担持したカーボン粉末を用いて高分子電解質スラリーを作製し、これを撥水性の多孔質電極基材の片面に塗布、乾燥して、片面にルテニウムを含む電極反応層を有するガス拡散電極1を得た。さらに、同様な方法で、もう一枚の撥水性の多孔質電極基材には両面に白金のみの電極反応層を形成してガス拡散電極6を得た。

【0011】これらのガス拡散電極と厚さ50ミクロンの電解質膜2枚を用意し、図1のように、片面にルテニ

ウムを含む電極反応層を有するガス拡散電極1-電解質膜5-両面に白金のみの電極反応層を有するガス拡散電極6-電解質膜7-片面に白金のみの電極反応層を有するガス拡散電極2の順に重ね合わせ、110℃で10分間ホットプレスすることによって接合して電解質層・電極接合体を得た。なお、片面に電極反応層を有する電極1および2は、電極反応層を電解質膜に接するようにした。また、触媒担持量は、片面の電極面積当たり0.5 mg/cm<sup>2</sup>とした。上記の多孔質電極基材としては、カーボンペーパーの他にも、可撓性を有する素材として

カーボン繊維を織ったカーボクロス、さらにはカーボン繊維とカーボン粉末を混合し有機バインダーを加えて成型したカーボンフェルトなどを用いてもよい。  
【0012】セパレータ板にはステンレス鋼平板の片側に蛇行した1本の流体流路を切削加工によって形成し、ステンレス鋼平板の対角位置には、空気またはアルコールなどの反応物質の供給および生成物質の排出をするためのマニホールド孔を穿った。これらのステンレス鋼平板の表面には、耐食性を確保するために厚さ2ミクロンの金メッキ処理を施した。電解質層・電極接合体の電極を囲む周囲には、厚さを調整した耐食性ゴムシート8を挿入し、ガスシール材とした。これらを2枚のセパレータ板3および4で挟み、コイルバネを介してボルト・ナットで締結した。

【0013】一方の多孔質電極1側の流体流路3aにメタノールと水とを1対1に混合した混合液を流し、他方のガス拡散電極2側の流体流路4aに空気を通じて、ガス拡散電極2の端子と多孔質電極1の端子との間に負荷を接続した。MEA1の水素ポンプの部分で電圧はロスするが、メタノールのクロスリークや副生成物のCOによる被毒は抑制できる。比較例として従来の3層構造、すなわち多孔質電極1-電解質層7-ガス拡散電極2の構造の電池についても、多孔質電極1にメタノールと水の混合液を流し、ガス拡散電極2に空気を導入して放電試験を行った。図2には運転開始直後のI-V特性と0.1 A/cm<sup>2</sup>で10時間連続運転後のI-V特性を併せて示した。図2からわかるように、本実施例による燃料電池システムAは、従来の燃料電池Bと比べて性能が高いことがわかる。これはアルコールの浸透によるクロスリークが抑制されたためと考えられる。また、10時間と短い時間ではあるが連続運転しても性能の低下は少なく、これは電極反応の副生成物として生じるCOによる被毒の進行が抑えられたためと考えられる。

【0014】中央部のガス拡散電極6における撥水性付与の効果を調べるために、ガス拡散電極作製時に、PTFEの水性ディスパージョンを用いた撥水処理を施さない電極についても電解質層・電極接合体を作製し、電池試験を行った。その結果、撥水処理を施したものに比べ

て早く電池性能が低下した。撥水処理を施したものの電池性能が優れているのは、撥水処理を施すことによって中央部のガス拡散電極の内部に、水などの液体で濡れていない撥水層が形成され、アルコールの浸透が抑制されたためと考えられる。以上はメタノールと水の混合液を供給する側の電極に、ルテニウムを含む電極反応層を有する多孔質電極を用いたときの結果である。ルテニウムを用いず全て白金触媒の電極反応層で構成された電解質層・電極接合体についても実験を行った。その結果、ルテニウムを用いた時ほどではなかったが、従来構成と比べて電池性能と耐久性は向上していた。

【0015】次に、都市ガスを燃料にして水蒸気添加によって得た改質ガスと同じ程度 of ガス組成、すなわち水素75%、炭酸ガス25%、一酸化炭素100ppmの模擬ガスをを用いて試験を行った。メタノールと水の混合液に代えて模擬ガスを導入し、電池試験を行った。改質ガスなどの水素を含むガスをを用いた場合は、メタノールなどの液体燃料を直接もちいたものよりも高い性能を有しているのが一般的であるが、本発明の構成による燃料電池は、従来の3層構造の電池に比べて性能が高いことが確認された。次に、メタノールと水の混合液を流さずに流体流路に閉じこめ、他方の空気側電極にはガス流路を設けず、大気に開放した形で放電試験を行った。一方の電極にメタノールと水を流し、他方の電極に空気を流す方式に比べて、性能は低下したが、0.1 A/cm<sup>2</sup>の電流密度で長時間放電することができた。約13時間後に電池性能が低下した。これは、空気極の乾燥が原因であった。従って、外部からの酸素の拡散流入と水分の蒸発散逸のバランスを取るることによって長時間の稼働が可能になると考えられる。

【0016】

【発明の効果】本発明によれば、燃料電池システムの性能と耐久性が向上し、改質装置が不要になるなど低コスト化も容易になるなど実用性は大きい。

【図面の簡単な説明】

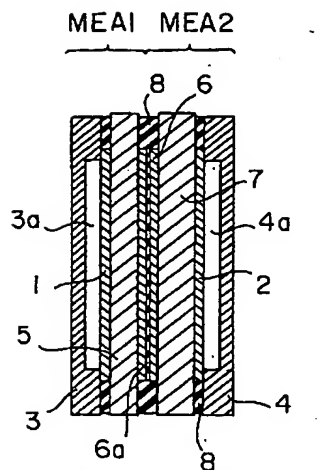
【図1】本発明の一実施の形態における燃料電池システムの構成を示す縦断面図である。

【図2】実施例および比較例の燃料電池システムの性能を示す図である。

【符号の説明】

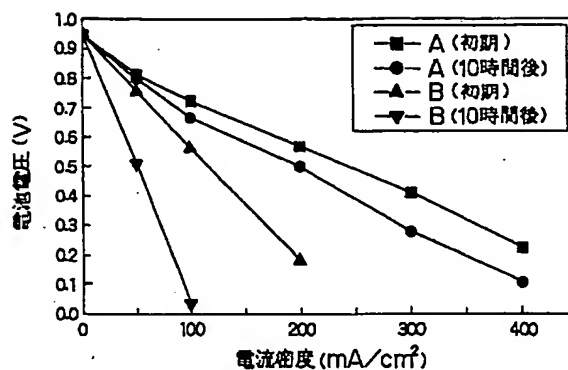
- 1 多孔質電極（燃料極）
- 2 ガス拡散電極（酸化剤極）
- 3、4 セパレータ板
- 5、7 電解質層
- 6 ガス拡散電極（水素発生極兼燃料極）
- 6a 撥水性の高い部分
- 8 シール材
- MEA1、MEA2 電解質層・電極接合体

【図1】



- 1 多孔質電極（燃料極）  
 2 ガス拡散電極（酸化剤極）  
 3、4 セパレータ板  
 5、7 電解質層  
 6 ガス拡散電極（水素発生極兼燃料極）  
 6a 撥水性の高い部分  
 8 シール材  
 MEA1、MEA2 電解質層・電極接合体

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 安本 栄一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 酒井 修

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

F ターム(参考) 5H018 AA06 AA07 AS02 EE02 EE03  
EE05 EE19

5H026 AA06 AA08 CX05 EE02